

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-293575  
 (43)Date of publication of application : 21.10.1994

(51)Int.Cl. C04B 38/00  
 C04B 35/56

(21)Application number : 05-100238  
 (22)Date of filing : 02.04.1993

(71)Applicant : TOSHIBA CERAMICS CO LTD  
 (72)Inventor : YOSHIDA KUNIE  
 HORIUCHI YUSHI  
 ONISHI MASATOSHI  
 IMURA KOICHI

## (54) HIGH-STRENGTH POROUS SILICON CARBIDE MATERIAL AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a porous silicon carbide having high porosity and high strength.  
 CONSTITUTION: The porous silicon carbide has a skeleton of dense silicon carbide and has 50-90 porosity. This high-strength silicon carbide material is obtd. by producing fine foams uniformly dispersed in a slurry consisting of a solvent and a silicon carbide powder coated with mesophase pitch, casting the slurry containing fine foams to mold, and drying and firing the molding in a nonoxidative atmosphere, then impregnating silicon into the fired body, and thereafter removing unreacted silicon.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3450875

[Date of registration] 11.07.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-293575

(43)公開日 平成6年(1994)10月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 38/00	3 0 4 Z			
35/56	1 0 1 V			

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-100238

(22)出願日 平成5年(1993)4月2日

(71)出願人 000221122  
東芝セラミックス株式会社  
東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 吉田 久仁恵  
神奈川県秦野市曾屋30 東芝セラミックス  
株式会社開発研究所内

(72)発明者 堀内 雄史  
神奈川県秦野市曾屋30 東芝セラミックス  
株式会社開発研究所内

(72)発明者 大西 正俊  
神奈川県秦野市曾屋30 東芝セラミックス  
株式会社開発研究所内

(74)代理人 弁理士 赤野 牧子 (外2名)  
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高強度多孔質炭化珪素材とその製造方法

## (57)【要約】

【目的】 高気孔率で、且つ高強度を有する多孔質炭化珪素の提供。

【構成】 細密質炭化珪素から骨格が形成されてなり、  
気孔率が50～90%であることを特徴とする高強度多  
孔質炭化珪素材。この高強度多孔質炭化珪素材は、メソ  
フェーズ含有ピッチで被覆されてなる炭化珪素粉末及び  
溶媒とからなるスラリー中に均一に分散安定化された微  
細泡を生成し、該微細泡含有スラリーを用いて鉄込み成  
形により成形体を形成し、該成形体を非酸化性雰囲気下  
に乾燥及び焼成した後、珪素を含浸させ、次いで、未反  
応珪素を除去することにより製造される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 細密質炭化珪素から骨格が形成されてなり、気孔率が50～90%であることを特徴とする高強度多孔質炭化珪素材。

【請求項2】 メソフェーズ含有ピッチで被覆されてなる炭化珪素粉末及び溶媒とからなるスラリー中に均一に分散安定化された微細泡を生成し、該微細泡含有スラリーを用いて鉄込み成形により成形体を形成し、該成形体を非酸化性雰囲気下に乾燥及び焼成した後、珪素を含浸させ、次いで、未反応珪素を除去することを特徴とする高強度多孔質炭化珪素材の製造方法。

【請求項3】 該炭化珪素粉末が、平均粒子径0.1～100μmである請求項2記載の高強度多孔質炭化珪素材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、多孔質炭化珪素材及びその製造方法に関し、詳しくは、その骨格が細密質炭化珪素から形成される多孔質炭化珪素材及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 炭化珪素(SiC)材料は、機械的強度、耐熱性、耐食性、硬度等に優れ各種材料として用いられている。SiC材を多孔質体に形成し、その優れた特性から種々の用途への適用が試みられている。多孔質SiCの製法としては、例えば、特公昭61-52107号公報には、所定の形状に成形した炭素成形体、または、炭素及びSiCからなる成形体を非酸化性雰囲気下で珪素(Si)を含浸させ、その後、酸素含有ガス雰囲気で焼成して未反応炭素を燃焼除去し、所定形状を保持したSiCが三次元網目状に結合した多孔質SiCの成形体が提案されている。

【0003】 また、特開昭62-297279号公報では、平均粒径50～300μmのSiC粒子表面に炭化性有機化合物を被覆し、その被覆SiC粒子粉末を用い嵩密度が1.7～2.1g/cm<sup>3</sup>となるようにして成形体を形成した後、非酸化性雰囲気下で焼成し、Siを含浸させ多孔質SiCを得る方法が提案されている。更にまた、特開平2-34582号公報には、SiC粒子表面に炭化性有機化合物を被覆し、その被覆SiC粉末を用い成形体を形成した後、非酸化性雰囲気下で焼成し、次いで、粒子表面上の生成炭化物と溶融Siを反応させてSiCを形成させ、未反応Siを除去した後、更に炭化性有機物とSiC粒子含有分散液を付着させ、炭化性有機物を炭化した後、加熱処理してSiと反応させてSiCを形成させSiC粒子間の結合部を強化させた多孔質SiC材料の製造法が提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来提案の方法は、粒子の充填空隙を利用した多孔質Si

Cであって、気孔率を約50%以上の高率とすることは難しく、また一方、気孔率を高めるために粒径の大きなSiC粒子を用いた場合は、強度が低下し実用性に乏しいものとなる。更にまた、上記の提案の他、一般に、多孔性セラミックスの製造方法として、1) 閉気孔性多孔質樹脂にセラミックススラリーを付着し、乾燥、焼結して樹脂を焼失させた後、焼結させる方法、2) 多孔質樹脂のプレポリマー中にセラミック原料、発泡剤を混合添加して発泡し、硬化した後、脱脂焼結する方法、3) セラミック微粒子やセラミックスラリーに、昇華性、可燃性、溶解性物質の粒子径を制御した粒子を添加混合した成形した後、これらを除去して焼結する方法等が知られる。しかし、いずれも高強度のものや微細気孔径のものを作製することができず、また、閉気孔の多孔体の作製が難しい。本発明は、上記したような現況に鑑み、高気孔率であって、且つ、高強度の多孔質SiC材及びその簡便な製造方法の提供を目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、細密質炭化珪素から骨格が形成されてなり、気孔率が50～90%であることを特徴とする高強度多孔質炭化珪素材が提供される。

【0006】 また、メソフェーズ含有ピッチで被覆されてなる炭化珪素粉末及び溶媒とからなるスラリー中に均一に分散安定化された微細泡を生成し、該微細泡含有スラリーを用いて鉄込み成形により成形体を形成し、該成形体を非酸化性雰囲気下に乾燥及び焼成した後、珪素を含浸させ、次いで、未反応珪素を除去することを特徴とする高強度多孔質炭化珪素材の製造方法が提供される。

## 【0007】

【作用】 本発明は上記のように構成され、原料にメソフェーズ含有ピッチにより被覆された微細なSiC粉末と溶媒とでスラリーを形成し、そのスラリー中に均一に微細泡を安定的に分散形成させ、そのスラリーを成形用原料として用いるため、得られる成形体は、カーボン質成分のメソフェーズ含有ピッチを表面に有する各SiC粉末粒子と微細泡とが均一に分散した形態で保持されて形成される。従って、得られた多孔質成形体を焼成することにより、メソフェーズ含有ピッチがカーボン化し、微細気泡を分散保持しつつSiC粒子の結合はそのカーボン質を介して緊密となり、SiC中に閉微細気泡とカーボン質が均一に分散された状態の多孔質SiC-C焼成体を得ることができる。このSiC-C焼成体にSiを含浸させ骨格を構成する原料SiC粒子表面のカーボン質をSiCに変換し原料SiC粒子と共に一体化して、骨格強度を強化して高密度で、緻密で強固な骨格を形成することができる。更にまた、同時に未反応のSi分及び/またはカーボン分を除去することにより、スラリー中の微細気泡と共に相乗的に50～90%の高気孔率で高強度の多孔質SiCを得ることができる。

【0008】以下、本発明について詳細に説明する。本発明において、メソフェーズ含有ピッチで被覆されたSiCとしては、例えば、特開昭61-136906号や同64-75566号公報に記載され方法等により、所定粒径のSiC粒子とメソフェーズピッチ前駆体とを処理して製造されるものを用いることができる。この場合、SiC粒子表面に被覆されるメソフェーズ含有ピッチは、通常、SiCに対し0.1~5重量%が被覆される。これらSiC粒子に被覆されたメソフェーズ含有ピッチは、用いるメソフェーズピッチ前駆体を選択することにより、焼成工程等において重金属やアルカリ成分を放出することができなく、炭化收率を高く、好ましくは90%以上にすることができる。また、SiC粒子との密着性がよく、且つ、各SiC粒子表面をほぼ均一に被覆される。また、SiC粒子径及び処理条件等を適宜選択することにより、メソフェーズ含有ピッチの被覆層の厚さを所定に制御することもできることが知られている。SiC粒子にピッチ等の炭化性物を被覆する方法は、上記の他、例えば、炭化性物の溶液とSiC粒子とを攪拌混合し更に攪拌しつつ加熱乾燥して被覆する方法、SiC粒子で形成された流動層を加熱しつつピッチ等を供給して被覆する方法等が知られているが、SiC粒子と炭化性物との結合が弱く、スラリー形成時に剥離のおそれがあり好ましくない。

【0009】本発明で用いられる上記した公知の方法によりメソフェーズ含有ピッチを被覆するための原料SiC粉末は、その平均粒径が0.1~100μm、好ましくは1~50μmのものが用いられる。平均粒径が0.1μm未満であるとメソフェーズ含有ピッチの被覆が困難となり、また100μmを超えると成形、焼成して得られるSiC材においてSiC粒子同士の結合が減少し、強度が低下するため好ましくない。また、上記原料SiC粉末に被覆されるメソフェーズ含有ピッチの含有量は、SiC粒子表面に被覆する厚みにより調整することができる。また、原料SiC粒子径及びメソフェーズ含有ピッチの含有量を調整することにより、得られる焼成体での気孔径や気孔率を制御することができる。通常、所望10~80重量%、好ましくは15~50重量%とするのがよい。メソフェーズ含有ピッチの含有量が10重量%未満ではC分を介したSiC粒子同士の結合が弱くなり、80重量%以上ではSiC含浸時に未反応カーボンが残存することとなり不都合を生じるためである。

【0010】本発明において、上記メソフェーズ含有ピッチが被覆されたSiC粉末は、水、アルコール、アセトン等の水性及び非水性の溶媒と共にスラリーを形成し、更に微細泡を形成した後、次工程の成形工程に供給する。本発明のスラリーの固形分濃度は、通常の鋳込成形と同様に75~85重量%に調整すればよく、また、必要に応じて解膠剤、バインダー等を添加することがで

きる。スラリー中に微細泡の均一な形成は、上記のSiC粒子のスラリーに起泡剤を添加し、形成される気泡が均一に分散安定化されるまで機械的に攪拌することにより行うことができる。この場合、上記メソフェーズ含有ピッチの含有量と併せ、起泡剤の添加量、攪拌時間及び攪拌強度等を制御することにより得られる成形体及び焼成体の気孔率を調整することができる。通常は、所望の気孔率及び成形体形状に合わせ、スラリー粘度を100~2000cpで適宜選択し、二頭式攪拌機を用い、10分~2時間攪拌して微細泡を形成分散する。

【0011】本発明の成形体は、上記のようにして形成された微細泡が均一に分散保持されたメソフェーズ含有ピッチ被覆のSiC粒子のスラリーを、好ましくは非吸水性の成形型を用いて、所望形状に鋳込み成形して得ることができる。成形体はスラリー中の微細気泡を保持して多孔質となる。成形体は、多孔質のまま乾燥され、その後要すれば脱脂処理等をした後、アルゴン、窒素等の非酸化性ガス雰囲気下で、約900~1800℃で焼成処理して、SiC表面のメソフェーズ含有ピッチをカーボン化する。本発明のメソフェーズ含有カーボンは加熱処理により通常90%以上がカーボン化される。従って、上記多孔質成形体を焼成して形成される多孔性SiC-C焼成体は、微細泡を保持しつつ、多孔質焼成体の骨格を構成する各SiC粒子が、その表面のカーボン質を介して緊密に接合されたものとなる。即ち、SiC-C焼成体は、加熱焼成によりメソフェーズ含有ピッチがカーボンに変化し、骨格部の原料SiC粉末粒子表面がカーボンで被覆された形態となる。

【0012】上記多孔性SiC-C焼成体は、次いで、アルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気中、または真空中で、約1450℃以上の温度、好ましくは1450~1700℃で、Si含浸処理される。Siの含浸は、通常、溶融Siと接触することにより行われ、例えば、粉末状金属Si中に焼成体を埋没させた状態で昇温溶融する方法、バインダーと共にペースト状とした金属Si粉末で焼成体表面を覆い昇温溶融する方法、金属Siシートを用いて焼成体を包囲して昇温溶融する方法等がある。本発明において、上記方法等によりSiC-C焼成体にSiを含浸させることにより、溶融Siが、残留気孔から多孔性SiC-C焼成体中に侵入し、SiC粒子表面を包囲し各SiC粒子間を緊密に結合しているカーボンと反応し、新たにSiCを形成する。従って、微細気泡を有する多孔性焼成体を構成する骨格部は、形成された新たなSiCと原料SiC粉末とが一体化されて補強強化され、高密度で緻密質、高強度となる。

【0013】本発明の多孔質SiC材は、上記のSi含浸後の焼成体から未反応のSi及び/またはカーボン分を各除去成分の可溶性等で適宜処理することにより除去して、スラリー中に形成した微細泡と共に所定の気孔率を有して形成される。例えば、未反応Siは、苛性ソ

ーダ、フッ化水素等を用い、また未反応炭素は酸素含有ガス雰囲気中で加熱処理して除去することができる。本発明において、上記Si含浸処理のSi含浸量により、焼成体中の未反応カーボン及び未反応Siの含有量が変化する。従って、目的に応じてSi含浸量を調整することにより、それぞれの含有量を制御し、その後の除去処理を経て気孔径及び気孔率を調整することもできる。

【0014】本発明の多孔質SiCは、上記のように、スラリーへの添加起泡剤の種類及び添加量、SiC粒子径及びメソフェーズ含有ピッチの被覆量、SiC含浸量等の各条件をそれぞれ調整し、更に、微細泡の形成時の搅拌条件を調整し、気孔径及び気孔率を制御することにより、50%を超える高気孔率とすることでき、且つ、上記のように製造され、緻密質SiCの骨格が微細気孔を均質に分散保持しながら強固に結合されるため高強度となる。但し、気孔率が90%以上に形成した場合は、強度的に実用性に欠けることになり好ましくない。

#### 【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明する。但し、本発明は下記実施例により制限されるものでない。

#### 実施例1

平均粒径1.0μmのSiC粒子をメソフェーズ含有ピッチの含有量が重量%となるように、平均粒径1.0μmのSiC粉末（昭和電工（株）製）を、エチレンヘビーエンドタールのメソフェーズピッチ前駆体で処理し、それぞれメソフェーズ含有ピッチで被覆されたSiC粉末を得た。上記で調製されたメソフェーズ含有ピッチで被覆されたSiC粉末100重量部に、水25重量部、分散剤0.25重量部及びバインダー1.0重量部を添加し、ポットミルで混合してスラリーを形成した。得られたスラリーに起泡剤を1.0重量部添加し、15

分間搅拌してスラリー中に微細気泡を均一に分散形成した。得られた微細泡分散保持したスラリーを、直径100mmφ、厚さ10mmの円板状に成形した。次いで、成形体を窒素ガス雰囲気中で、600℃で1時間保持しバインダーを離散させて脱脂した。

【0016】脱脂後、アルゴンガス雰囲気中、1800℃で1時間焼成して焼成体を得た。得られた焼成体を、更に、1500℃アルゴンガス気圧下で、溶融SiCに浸漬してSiCを含浸処理した。得られたSiC含浸のSiC

10 焼成体を、400℃の溶融水酸化ナトリウム中に浸漬して未反応SiCを除去した。得られた多孔質炭化珪素体の気孔率及び嵩密度を溶液に灯油を用いたアルキメデス法で、また曲げ強度を3点曲げ試験法で測定した。その結果、気孔率は60%、嵩密度は1.3g/cm<sup>3</sup>、曲げ強度は100MPaであった。

#### 【0017】実施例2

平均粒径が30μmのSiC粒子を用いた以外は、実施例1と同様にして、多孔質炭化珪素体を得た。得られた多孔質炭化珪素体の気孔率、嵩密度及び曲げ強度を同様に測定した。その結果、気孔率は75%、嵩密度は0.8g/cm<sup>3</sup>、曲げ強度は30MPaであった。

#### 【0018】

【発明の効果】本発明は、メソフェーズ含有ピッチで被覆されたSiCと溶媒とによりスラリーを形成し、スラリー中に微細気泡を安定的に均一分散させて鋳込成形し、均一且つ均質にカーボン質化合物のメソフェーズ含有ピッチが配された成形体から多孔性SiC-C焼成体を得て、カーボンをSiCに変化させ多孔質SiCの緻密質骨格を構成するSiCと一体化させて骨格強度を増大でき、50%を超える高気孔率を有する多孔質SiC材を得ることができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 井村 浩一

神奈川県秦野市曾屋30 東芝セラミックス  
株式会社開発研究所内